

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-115974

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.Cl. C03C 21/00
C03C 17/23

(21)Application number : 04-285500 (71)Applicant : YAMAMURA GLASS CO LTD

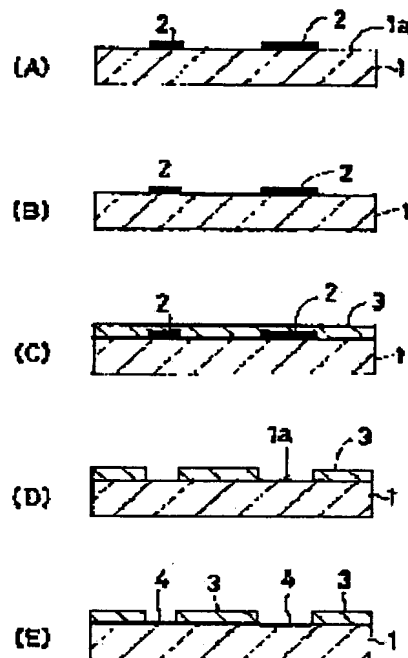
(22)Date of filing : 29.09.1992 (72)Inventor : TANIGAMI YOSHINORI
EGUCHI TOSHIO

(54) METHOD FOR FORMING RED PATTERN ON GLASS SUBSTRATE SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To smoothly form a bright red pattern without requiring a reducing atmosphere by including tin in a desired part of a glass substrate containing an alkali metallic oxide, forming an inorganic thin film in a part where the red pattern is not to be formed and bringing the resultant substrate into contact with vapor of a copper halide at a prescribed temperature or above.

CONSTITUTION: (A) A part changed into a red color in a surface (1a) of a substrate 1, composed of glass containing an alkali metallic oxide (e.g. soda-lime silica glass) and brought into contact with a metallic tin bath is printed with a UV curing resist ink 2 by the screen printing and then (B) cured with ultraviolet rays. (C) An inorganic thin film 3 (e.g. silica) is then formed thereon by the sputtering so as to provide about $0.02\mu\text{m}$ film thickness. (D) The formed film is subsequently heat-treated in air at about 500°C for 30min to remove the resist ink and the silica film on the resist ink. The obtained film is treated with vapor of a copper halide (e.g. copper chloride) at $\geq 500^{\circ}\text{C}$ for about 4hr in nitrogen to change only the parts uncovered with the silica film into red patterns 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3370110

[Date of registration] 15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-115974

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 3 C 21/00
17/23

識別記号

1 0 2 Z

庁内整理番号

7003-4G

7003-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-285500
(22) 出願日 平成4年(1992)9月29日

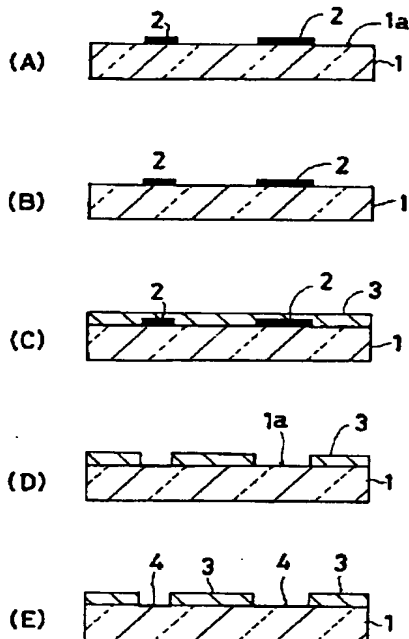
(71) 出願人 000178826
山村硝子株式会社
兵庫県西宮市浜松原町2番21号
(72) 発明者 谷上 嘉規
兵庫県西宮市浜松原町2番21号 山村硝子
株式会社内
(72) 発明者 江口 利雄
兵庫県西宮市浜松原町2番21号 山村硝子
株式会社内
(74) 代理人 弁理士 室田 力雄

(54) 【発明の名称】 ガラス基板表面への赤色パターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 ガラス基板表面に赤色パターンを、エッジが崩れることなく鮮明に、また雰囲気として還元性を必要とすることなく容易に形成でき、またガラス基板の平滑性を損なうことなく形成することができるガラス基板表面への赤色パターン形成方法の提供を目的とする。

【構成】 アルカリ金属酸化物含有のガラス基板に対して、赤色パターンを形成しようとする面に錫を含有させ、次に錫を含有させた面のうち前記赤色パターンを形成させない部分に無機薄膜を形成し、さらに前記錫を含有させた面を500℃以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属酸化物含有のガラス基板に対して、赤色パターンを形成しようとする面に錫を含有させ、次に錫を含有させた面のうち前記赤色パターンを形成させない部分に無機薄膜を形成し、さらに前記錫を含有させた面を500℃以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させることを特徴とするガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【請求項2】 錫の代わりにアンチモンとする請求項1に記載のガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【請求項3】 金属錫浴を用いたフロート法にて得たアルカリ金属酸化物含有のガラス基板を用い、前記金属錫浴に接していた面のうち赤色パターンを形成させない部分に無機薄膜を形成し、さらに前記金属錫浴に接していた面を500℃以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させることを特徴とするガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【請求項4】 アルカリ金属酸化物含有のガラス基板がソーダライムシリカガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラスのいずれかからなる請求項1から3のいずれかに記載のガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【請求項5】 無機薄膜が SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 のうち少なくとも1成分からなる酸化膜である請求項1から4のいずれかに記載のガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【請求項6】 ハロゲン化銅の蒸気がフッ化銅、塩化銅、臭化銅、沃化銅のうち少なくとも1つからなる蒸気である請求項1から5のいずれかに記載のガラス基板表面への赤色パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガラス基板表面に赤色のパターンを形成する方法に関し、係る赤色パターンを形成したガラス基板は例えばフラットディスプレイ等におけるカラーフィルタの赤色用として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】 ガラスの表面を赤色に着色する方法として、従来例えば、US特許第2428600号公報に記載の方法が提供されている。またその他、特公昭49-8489号公報、特開昭54-31418号公報、特開平3-275530号公報、US特許第2498003号公報等に記載の方法が提供されている。前記US特許第2428600号公報に記載の方法は、アルカリを含むガラス基板を銅ハライド蒸気に曝した後、高温で水素還元雰囲気中で処理して赤色化する方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが上記US特許第2428600号公報に記載の方法においては、水素等によ

る還元雰囲気での処理を必要とし、また表面全面を赤色に出来ても、一部をパターン化した状態に赤色することができない欠点があった。またその他の従来方法においても、いずれも還元性雰囲気を必要として工程が複雑となったり、エッチングによる赤色パターン形成によりガラス表面の平滑性が失われる欠点があった。更に上記US特許第2428600号公報に記載の方法に対して、パターニングの方法としてメタルマスク法、ケミカルエッチング法、リフトオフ法等の知られた方法を組み合わせた場合の問題点は次の通りである。即ち、前記メタルマスク法では通常メタルマスクをオンコンタクトで使用する機会が多いが、腐食性ガスが作用される場合にはエッジ部が侵されて、好ましいパターンが得られない問題がある。また前記ケミカルエッチング法では、全面を赤色にしたガラス表面をケミカルエッチングでパターン化するので表面の平滑性が損なわれる問題がある。また前記リフトオフ法では、赤色化処理を行う前に塗布する材料としての有機物が、赤色化処理の際の高温により早々と表面から離脱してしまうのでパターン化ができない問題がある。

【0004】 そこで、本発明は上記従来方法の欠点を解消し、ガラス基板表面に赤色パターンを、エッジが崩れることなく鮮明に、また雰囲気として還元性を必要とすることなく容易に形成でき、またガラス基板の平滑性を損なうことなく形成することができるガラス基板表面への赤色パターン形成方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法は、アルカリ金属酸化物含有のガラス基板に対して、赤色パターンを形成しようとする面に錫を含有させ、次に錫を含有させた面のうち前記赤色パターンを形成させない部分に無機薄膜を形成し、さらに前記錫を含有させた面を500℃以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させることを第1の特徴としている。また本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法は、上記第1の特徴において、錫の代わりにアンチモンとすることを第2の特徴としている。また本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法は、金属錫浴を用いたフロート法にて得たアルカリ金属酸化物含有のガラス基板を用い、前記金属錫浴に接していた面のうち赤色パターンを形成させない部分に無機薄膜を形成し、さらに前記金属錫浴に接していた面を500℃以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させることを第3の特徴としている。また本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法は、上記第1から第3の特徴において、アルカリ金属酸化物含有のガラス基板がソーダライムシリカガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラスのいずれかからなることを第4の特徴としている。また本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法

は、上記第1から第4の特徴において、無機薄膜が SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 のうち少なくとも1成分からなる酸化膜であることを第5の特徴としている。また本発明のガラス基板表面への赤色パターン形成方法は、上記第1から第5の特徴において、ハロゲン化銅の蒸気がフッ化銅、塩化銅、臭化銅、沃化銅のうち少なくとも1つからなる蒸気であることを第6の特徴としている。

【0006】上記特徴において、ガラス基板面へは通常錫を含有させるが、同じく還元剤であるアンチモンでもよい。ガラス基板面への錫、アンチモンの含有方法は拡散による方法、その他の公知の方法で行うことができる。が、ガラス板製造の1方法である金属錫浴を用いたフロート法によって、ガラス基板製造と同時に得られる錫含有（浴に接した片面）ガラス基板を用いることで、工程を省くことができる。基板はアルカリ金属酸化物を含有していれば、ソーダライムシリカガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラスのいずれでも良く、さらに $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系等の透明結晶化ガラスでも良い。

【0007】また上記特徴において、ガラス基板面へ無機薄膜をパターン形成する方法としては、通常Si酸化膜を用い、例えば半導体回路製造におけるスパッタリングやディッピング等の公知の種々の方法を用いることができる。が、リフトオフ法とスパッタリング法を組み合わせた方法を用いることで好ましく膜を形成できる。即ち、ガラス基板表面に、先ず、目標の赤色パターンと同じパターンを有機レジストで印刷し、これを硬化させた後その上から全面に例えばSi酸化膜をスパッタリングで形成し、次に熱を加えて前記有機レジストのパターンをその上のSi酸化膜と一緒に揮発除去する。これによって赤色パターンを形成させない部分だけが確実にSi酸化膜で被覆されたガラス基板ができる。無機薄膜は SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 のうち少なくとも1成分からなる酸化膜が好ましいが、窒化膜や酸窒化膜で被覆しても良い。

【0008】前記無機酸化膜はSi酸化膜の場合 $0.02\mu\text{m}$ 以上が好ましい。 $0.02\mu\text{m}$ 未満では接触させる蒸気からの銅イオンの侵入を遮蔽することが十分でなくなり、着色してはいけな場所発色が起こる。更に前記Si酸化膜が $0.2\mu\text{m}$ を超える場合には、ガラス基板としての平滑性が悪くなり、フラットディスプレイ等のカラーフィルタとして好ましくなくなる。要するに無機酸化膜の厚みは銅イオンの侵入による発色を防止できる厚みとし、この条件を満たす上で、平滑性の点からできるだけ薄くする。またディスプレイ等のカラーフィルタとしては透明であることを必要とする。

【0009】また上記特徴において、 500°C 以上の雰囲気とすることで、赤色発色を有効に行うことができるが、それ未満では発色が不十分となる。一方、本発明の方法における処理雰囲気は、特に還元性雰囲気であること

こと、空气中雰囲気でも十分である。

【0010】また上記特徴において、ハロゲン化銅の蒸気としては通常、塩化銅蒸気を用いる。が、フッ化銅、臭化銅、沃化銅の蒸気を用いることも可能である。その他、アルカリ金属酸化物含有のガラス基板という場合におけるアルカリ金属は、通常においてLi、Na、Kである。この含有アルカリ金属イオンが、ハロゲン化銅の蒸気と接触することにより銅イオンと置換され、これによって容易に銅イオンがガラス基板側へ侵入する。

【0011】

【作用】 500°C 以上の雰囲気中でハロゲン化銅の蒸気に接触させることで、銅イオンが表面層のアルカリ金属イオンと置換されて表面層に侵入し、さらに還元剤である錫或いはアンチモンによって還元されて発色する。無機薄膜で覆われた表面には銅イオンが侵入することができないので、発色しない。即ち無機薄膜のない部分に赤色パターンが形成される。メタルマスクを用いては赤色パターンを形成しないので、ガラス基板表面にエッジが崩れることなく鮮明に赤色パターンを描くことができる。またフッ酸によるケミカルエッチングを用いないので、ガラス基板の平滑性も損なわない。また処理雰囲気として還元性を必要としないので製造が非常に容易となる。また金属錫浴を用いたフロート法にて得たアルカリ金属酸化物含有のガラス基板を用いることで、表面へ錫を含有させるための工程が省かれ、製造が一層簡単となる。

【0012】

【実施例】

実施例1

フロート法で作製されたソーダライムシリカガラス基板（ $50\times 50\times 2\text{mm}$ ）を用いた赤色パターン形成方法を図1も参照して説明する。先ずガラス基板1の金属錫浴に接していた面1aのうち赤色化させる所を、スクリーン印刷でUV硬化レジストインク2を所定のパターンに印刷し（A）、次にこれを紫外線により硬化させた（B）。次にその上からSi酸化膜であるシリカ3をガラス基板全面にスパッタリングにより膜厚 $0.02\mu\text{m}$ になるように成膜した（C）。次にこの基板を 500°C で空気中にて30分間熱処理し、レジストインクとレジストインク上のシリカ膜を除去した（D）。そして、 550°C で4時間、窒素雰囲気中にて塩化銅の蒸気で処理し、シリカ膜で覆われていない所だけを赤色パターン化4したガラス基板を得た（E）。図2に赤色パターン化させた部分の透過率曲線を示す。図2より、赤色パターン化させた部分の赤色透過率が非常に高いことがわかる。

【0013】実施例2

フロート法で作製されたソーダライムシリカガラス基板（ $50\times 50\times 2\text{mm}$ ）の金属錫浴に接していた面のうち赤色化させる所を、スクリーン印刷でUV硬化レジストインクを所定のパターンに印刷し、これを紫外線により硬化させた。次にその上からゾルゲル法によりシリカ-アル

ミナをガラス基板全面にディッピングで膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ になるように成膜した。次に基板を $500\ ^\circ\text{C}$ で空気中にて30分間熱処理し、レジストインクとレジストインク上のシリカ-アルミナ膜を除去した後、 $550\ ^\circ\text{C}$ で4時間、空気中にて塩化銅の蒸気で処理した。その結果、シリカ-アルミナ膜で覆われていない所だけが赤色パターン化したガラス基板を得た。

【0014】実施例3

フロート法で作製されたソーダライムシリカガラス基板($50\times 50\times 2\text{mm}$)の金属錫浴に接していた面のうち赤色パターン化させる所を、スクリーン印刷によりUV硬化レジストインクを所定のパターンに印刷し、これを紫外線により硬化させた。次にその上からシリカをガラス基板全面にスパッタリングにより膜厚 $0.02\ \mu\text{m}$ になるように成膜した。次にこの基板を $500\ ^\circ\text{C}$ で空気中にて30分間熱処理し、レジストインクとレジストインク上のシリカ膜を除去した後、 $550\ ^\circ\text{C}$ で2時間、窒素雰囲気中にて臭化銅の蒸気で処理した。その結果、シリカ膜で覆われていない所だけが赤色パターン化したガラス基板を得た。

【0015】実施例4

アルカリ金属酸化物を含んだホウケイ酸ガラス基板($50\times 50\times 2\text{mm}$)の片面を窒素雰囲気中、 $700\ ^\circ\text{C}$ にて1時間、金属錫と反応させた後、その表面にスパッタリングで酸化アルミニウムをメタルマスクを用いて所定のパターンに、膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ で成膜した。次に、この基板を 550

$^\circ\text{C}$ で4時間、窒素雰囲気中で塩化銅の蒸気で処理した。その結果、酸化アルミニウムの膜で覆われていないところだけが赤色パターン化したガラス基板を得た。

【0016】

【発明の効果】本発明は以上の構成、作用よりなり、請求項に記載のガラス基板表面への赤色パターン形成方法によれば、メタルマスクによって赤色パターンを形成しないので、ガラス基板表面にエッジが崩れることなく鮮明に赤色パターンを描くことができる。またフッ酸によるケミカルエッチングを用いないので、ガラス基板の平滑性も損なわない。特に処理雰囲気として還元性を必要としないので製造が非常に容易となる。また金属錫浴を用いたフロート法にて得たアルカリ金属酸化物含有のガラス基板を用いることで、表面へ錫を含有させるための工程が省かれ、製造が一層簡単となる。

【図面の簡単な説明】

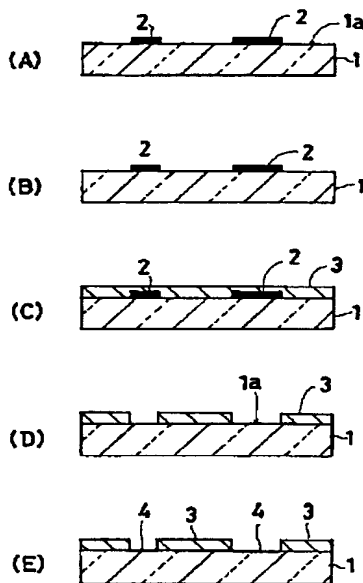
【図1】実施例1におけるガラス基板表面への赤色パターン形成方法の各工程を示す図である。

【図2】実施例1において得た赤色パターン部分の透過率曲線図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 レジストインク
- 3 シリカ

【図1】



【図2】

